

AD



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 356 287 B1**

⑫

# FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Date de publication de fascicule du brevet: **06.07.94** ⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>: **C22C 21/00, A47J 36/02, C23C 30/00, C23C 4/08**

⑰ Numéro de dépôt: **89402187.2**

⑱ Date de dépôt: **02.08.89**

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

⑤④ **Matériaux de revêtement pour alliages métalliques et métaux.**

③① Priorité: **04.08.88 FR 8810559**

④③ Date de publication de la demande: **28.02.90 Bulletin 90/09**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet: **06.07.94 Bulletin 94/27**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE**

⑤⑥ Documents cités: **EP-A- 0 100 287**

⑦③ Titulaire: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)**  
**15, Quai Anatole France**  
**F-75700 Paris Cedex 07(FR)**

⑦② Inventeur: **Dubois, Jean-Marie**  
**8 rue Dr. Zivré**  
**F-54430 Pompey(FR)**  
Inventeur: **Weinland, Pierre**  
**6 rue des Arbues**  
**F-54180 Houdemont(FR)**

⑦④ Mandataire: **Sueur, Yvette et al**  
**Cabinet Yvette Sueur**  
**35, rue de la Frette**  
**F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR)**

EP 0 356 287 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

La présente invention concerne des matériaux de revêtement pour des substrats métalliques, les substrats revêtus de ces matériaux et les applications de ces substrats revêtus.

5 Divers métaux ou alliages métalliques, par exemple les alliages d'aluminium, ont trouvé jusqu'ici de nombreuses applications en raison de leurs propriétés intéressantes et notamment leurs propriétés mécaniques, leur bonne conductibilité thermique, leur légèreté, leur faible coût. Ainsi, on connaît par exemple les ustensiles et appareils de cuisson, les paliers anti-friction, les châssis ou supports d'appareillage, diverses pièces obtenues par moulage. Le cuivre, à cause de son excellente conductibilité thermique, est également  
10 très utilisé pour les appareils de cuisson.

Toutefois, ces métaux ou alliages métalliques présentent des inconvénients liés à leur faible dureté, leur faible résistance à l'usure, leur faible résistance à la corrosion.

Pour ce qui concerne les ustensiles de cuisson, deux problèmes essentiels se posent. D'une part, les aliments ont tendance à adhérer sur les surfaces en alliage d'aluminium en cours de cuisson. D'autre part, le nettoyage des dispositifs de cuisson comportant des surfaces de dureté insuffisante (par exemple les  
15 grils en alliage d'aluminium) est difficile. Ce type de dispositif se nettoie de façon commode par grattage. Un tel procédé est toutefois difficilement utilisable pour les surfaces en alliage de faible dureté car il entraîne une dégradation rapide de l'état de surface.

On connaît également les ustensiles de cuisson en cuivre qui comportent traditionnellement un revêtement interne d'étain. Ce revêtement, bien que particulièrement adapté au contact alimentaire, présente cependant l'inconvénient d'être rapidement détérioré du fait de sa ductilité.

Différentes solutions ont été proposées pour tenter de résoudre ces problèmes. L'une des solutions consiste à remplacer les alliages d'aluminium par d'autres matériaux, par exemple des aciers éventuellement inoxydables ou munis de revêtements métalliques. Les avantages liés à la bonne conductibilité  
25 thermique sont alors perdus. En outre, pour éviter l'adhérence des aliments, on a proposé des revêtements, par exemple en téflon. Mais de tels revêtements résistent moins bien au grattage que le substrat en alliage d'aluminium lui-même et leur stabilité thermique est relativement faible.

Différentes tentatives ont été faites pour obtenir des alliages d'aluminium améliorés. Ainsi, le brevet européen 100287 décrit une famille d'alliages amorphes ou microcristallins présentant une dureté améliorée, utilisables comme éléments de renforcement d'autres matériaux ou pour l'obtention de revêtements  
30 superficiels améliorant la résistance à la corrosion ou à l'usure. Mais un grand nombre des alliages décrits dans ce brevet présentent un inconvénient majeur dès lors que, au cours de leur mise en œuvre, ils sont soumis à une température supérieure à 200 °C. En effet, ils ne sont pas stables à la température, et lors d'un traitement thermique, notamment le traitement auquel ils sont soumis lors du dépôt sur un substrat, ils changent de structure: retour à l'état microcristallin lorsqu'il s'agit d'alliages essentiellement amorphes, grossissement des grains pour les alliages essentiellement microcristallins qui ont initialement une dimension de grains inférieure au micron. Ce changement de structure cristalline ou morphologique induit un changement des caractéristiques physiques du matériau qui affecte essentiellement sa densité. Il en résulte l'apparition de micro-fissures, d'où une fragilité, qui nuisent à la stabilité mécanique des dépôts.

40 Les inventeurs ont maintenant découvert que, parmi l'ensemble des alliages du brevet européen 100287, certains présentent une structure particulière thermiquement stable.

La présente invention a pour objet de fournir un matériau de revêtement permettant de conserver les bonnes propriétés de certains substrats métalliques utilisés habituellement tout en supprimant les inconvénients qu'ils présentent en surface. Les matériaux constituant ces revêtements présentent une dureté  
45 améliorée, un coefficient de frottement plus faible, une bonne stabilité à des températures supérieures à 300 °C nécessaire notamment pour les ustensiles de cuisson.

Les matériaux de revêtement selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule  $Al_aCu_bFe_cX_dI_e$  dans laquelle X représente un ou plusieurs éléments choisis parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Si et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $e \leq 2$ ,  $14 \leq b \leq 30$ ,  $7 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d \leq 10$  et  $a+b+c+d+e=100\%$  en nombre d'atomes et en ce qu'ils contiennent au moins 40 % en masse d'une phase quasi-cristalline.

Par phase quasi-cristalline, on entend une phase ou un composé métallique dont l'étude par diffraction du rayonnement révèle l'existence de symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire l'existence d'axes d'ordre 5, 8, 10 ou 12. Comme exemple de telles phases ou composés, on peut citer les phases quasi-cristallines icosahédriques qui sont des phases métalliques solides qui diffractent les électrons comme un cristal simple, mais qui présentent un groupe de symétrie  $m\bar{3}5$  par rapport à un point qui est incompatible avec les translations de réseau. (Cf. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratian, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry,  
55

Physical Review Letters, Vol. 53, N° 20, 1984 page 1951-1953). On peut également citer les phases quasi-cristallines décagonales, qui sont des phases métalliques solides qui diffractent les électrons comme un cristal simple, mais qui présentent un groupe de symétrie 10/m ou 10/mmm par rapport à un point, un ordre à longue distance et une symétrie de translation à une dimension. (Cf. L. Bendersky, Quasicrystal with One Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis, Physical Review Letters, Vol. 55, N° 14, 1985 page 1461-1463).

Les phases quasi-cristallines stables des matériaux de revêtement selon l'invention croissent de façon analogue aux cristaux habituels. Elles se comportent par conséquent comme des composés définis et présentent des points de transformation situés à des températures plus élevées que celles des eutectiques des alliages d'aluminium binaires courants, Al/Al<sub>2</sub>Cu (547 °C), Al/Si (577 °C), Al/Al<sub>3</sub>Fe (655 °C), par exemple. Il en résulte une stabilité qui existe au-delà de ou jusqu'au voisinage de ces points eutectiques.

Les matériaux selon l'invention sont obtenus par des procédés classiques. On peut, par exemple, élaborer un matériau selon l'invention à partir d'éléments purs (99,5% ou mieux) en mélangeant les différents éléments dans les proportions correspondant à la stoechiométrie du matériau souhaité, puis en effectuant la fusion du mélange dans un creuset en graphite sous une pression d'argon de 2.10<sup>4</sup> Pa dans un four HF. On peut, le cas échéant, effectuer un refroidissement ultrarapide du matériau après fusion (procédé dit "melt spinning"). Ce procédé permet d'obtenir une meilleure homogénéité du matériau de revêtement.

Comme substrat, on peut utiliser les alliages d'aluminium, les alliages de cuivre et le cuivre. Les matériaux de revêtement selon l'invention sont particulièrement utiles pour le, alliages d'aluminium commerciaux, et notamment pour les alliages dits "alimentaires" ou les alliages dits "de fonderie" et pour le cuivre.

La mise en oeuvre des matériaux selon l'invention comme revêtement de divers substrats se fait par différents procédés selon le résultat souhaité.

Par exemple, si un revêtement présentant un taux élevé de porosité ouverte supérieur à 20% est souhaité, le matériau selon l'invention est déposé sur le substrat par projection de gouttelettes du matériau. A cet effet, on peut utiliser un chalumeau à poudres, tel que le "Pistolet Thermospray type 5P" commercialisé par Metco Inc. Avant projection, le matériau selon l'invention sous forme massive est broyé et tamisé pour obtenir une poudre dont les grains ont une dimension comprise entre environ 0,02 mm et 0,2 mm, de préférence inférieure à 0,074 mm. Si un faible taux de porosité ouverte est souhaité, inférieur ou égal à 20% on effectue le dépôt du matériau selon l'invention par un procédé en phase vapeur, par exemple par pulvérisation cathodique, ou en utilisant une torche à plasma alimentée en poudre comme indiqué ci-dessus.

Pour certaines applications, il peut être utile de supprimer ou de réduire le taux de porosité ouverte en surface. Un tel résultat s'obtient par:

- grenailage, par exemple à l'aide de microbilles en acier ayant un diamètre de 0,5 à 1 mm. On obtient ainsi une surface de porosité ouverte nulle, sans perte de dureté, ni augmentation du coefficient de frottement, ni décohésion à l'interface substrat-revêtement.
- polissage, par exemple à l'aide de papier pour métallographie, à condition que la porosité fermée du revêtement soit négligeable.
- refusion de surface.

Pour obtenir directement un taux de porosité ouverte voisin de zéro, on peut utiliser une torche à jet supersonique qui accélère la poudre de matériau selon l'invention à des vitesses comprises entre Mach 6 et Mach 14.

La présente invention sera expliquée plus en détail par référence aux exemples non limitatifs suivants.

Les revêtements obtenus ont été caractérisés par leur épaisseur (E.), leur taux de porosité ouverte (P.O.), leur index d'adhérence (I.A.), leur coefficient de frottement (C.F.), leur dureté (D.) et leur taux de phase quasi-cristalline (Q.C.).

Le taux de porosité ouverte (P.O.) a été estimé à partir des images de microscopie à balayage, obtenues à l'aide d'un microscope à balayage SEM 505, de Philips.

Les index d'adhérence (I.A.) ont été attribués après fracture au cours d'un essai de résilience de la manière suivante:

- index A lorsqu'il n'y a pas de décollement visible à l'interface substrat/dépôt; l'adhérence est considérée comme parfaite.
- index B lorsque 3 fissures au plus sont visibles à l'interface substrat/dépôt, en métallographie optique, avec un grossissement de 50.
- index E lorsqu'un décollement est visible à l'interface substrat/dépôt.

Le coefficient de frottement C.F. a été évalué au cours d'un essai de résistance à la rayure par un indenteur diamant Vickers. Le coefficient de frottement C.F. est égal à tangente  $\alpha$ ,  $\alpha$  étant la pente de la

courbe  $F_t = f(F_n)$ ,  $F_t$  étant la force tangentielle de résistance à la rayure,  $F_n$  étant la force appliquée à l'indenteur, croissant linéairement en fonction du temps.

La dureté ( $Hv_{30}$ ) a été déterminée à l'aide du duromètre WOLPERT V-Testor 2, sous charge de 30 grammes.

L'existence de phases quasi-cristallines est confirmée par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Siemens à acquisition rapide, compteur linéaire à fil, avec le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  du cobalt,  $\lambda = 0,17889$  nm.

La stabilité thermique des matériaux selon l'invention a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage à l'aide d'un calorimètre SETARAM.

Les revêtements obtenus ont été caractérisés et les figures 1 à 16 illustrent certaines caractérisations. Ainsi:

- les fig. 1 à 4 représentent les diagrammes de diffraction des rayons X de revêtements selon l'invention.
- les fig. 5 et 6 représentent les diagrammes de diffraction des rayons X de revêtements selon l'art antérieur:

Sur ces diagrammes, l'angle de diffraction  $2\theta$  est porté en abscisse, le nombre d'impulsions comptées, correspondant à l'intensité, est porté en ordonnée.

- les fig. 7, 8 et 9 représentent la courbe  $F_t = f(F_n)$  respectivement pour un substrat, un revêtement selon l'invention et un revêtement de l'art antérieur, obtenue lors de l'essai de résistance à la rayure.
- la fig. 10 représente une image de microscopie à balayage pour un revêtement selon l'invention portant trois rayures telles qu'effectuées au cours de l'essai de résistance à la rayure.
- les fig. 11 et 12 représentent des images de microscopie à balayage respectivement pour deux revêtements selon l'invention.
- les fig. 13a à 13e représentent la variation de la dureté respectivement pour les substrats revêtus R11 à R15, le long d'une droite perpendiculaire à la surface des substrats.
- la fig. 14 représente la courbe donnant le nombre d'impulsions reçues sur l'analyseur d'une sonde de Castaing à température constante en fonction du temps, pour différents substrats.
- la fig. 15 représente la courbe donnant le nombre d'impulsions reçues sur l'analyseur d'une sonde de Castaing à un instant donné en fonction de la température.
- la fig. 16 représente la variation de la dureté du substrat revêtu R18 de l'exemple 7, le long d'une droite perpendiculaire à la surface du substrat, pour différents substrats.

#### EXEMPLE 1

##### Préparation de matériaux de revêtement selon l'invention

Différents matériaux de revêtement ont été préparés par fusion des éléments constitutifs dans les proportions stoechiométriques correspondant à la composition souhaitée dans un creuset en graphite à l'aide d'un four HF sous une pression de  $2.10^4$  Pa d'argon. Le tableau 1 ci-dessous donne la composition des matériaux M1-M5, M9 et M10 préparés.

TABLEAU 1

Matériau	Composition
M1	Al65Cu20Fe15
M2	Al69Cu17Fe10Mo1Si3
M3	Al72Cu16Fe8Mo1Si3
M4	Al75Cu14Fe7Mo1Si3
M5	Al68Cu17Fe10V5
M9	Al65Cu22Fe13
M10	Al65,5Cu18,5Fe8Cr8

## EXEMPLE 2

Dépôt des matériaux M1 à M5 sur un substrat

- 5 Le substrat était un alliage d'aluminium AU4G,(2017A), présentant une dureté  $H_v = 95 \pm 5$  et un coefficient de frottement C.F. = 1,6.
- Un matériau brut de coulée obtenu dans l'exemple précédent a été broyé dans un broyeur à galets d'acier carburé. La poudre résultante a été tamisée et la fraction ayant un diamètre inférieur à 0,074 mm a été retenue.
- 10 Cette fraction a été projetée à l'aide d'un chalumeau à poudre, le Pistolet Thermospray Metco.
- Le débit de l'hydrogène était de 47 l/mn et le débit de l'oxygène était de 28 l/mn.
- La pièce a été maintenue sous une atmosphère de  $N_2$  à 5% de  $H_2$ .
- La température du substrat est restée inférieure à 200 °C pendant la durée de la projection.
- Les revêtements ont été polis au papier pour métallographie de grain 1200.
- 15 Les caractéristiques des revêtements R1 à R7 obtenus à partir des matériaux M1 à M5 sont rassemblées dans la tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

Rev.	Mat.	E. ( $\mu m$ )	P.O.	I.A.	C.F.	D.(Hv30)	Q.C(% en masse)
R1	M1	30 $\pm$ 10	10 %	B	0,5	560	> 90%
R2	M1	50 $\pm$ 10	35 %	A	0,5	410	> 90%
R3	M1	50 $\pm$ 10	40 %	A	0,5	370	> 90%
R4	M2	40 $\pm$ 10	30 %	A		500	> 80%
R5	M3	40 $\pm$ 10	30 %	A		480	> 80%
R6	M4	50 $\pm$ 10	40 %	B		510	> 60%
R7	M5	30 $\pm$ 10	30 %	A	0,55	510	> 60%

- 30 Pour les revêtements R1, R2 et R3, les phases résiduelles sont en proportion trop faible pour pouvoir être identifiées. Dans les revêtements R4, R5 et R6, la phase résiduelle contient un mélange de  $Al_2Cu$ ,  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_6Fe$ , Al et Si. Dans le revêtement R7, la phase résiduelle contient un mélange de  $Al_2Cu$  et  $Al_3V$ .

- 35 La structure quasicristalline des matériaux de l'invention induit une grande stabilité thermique des revêtements obtenus.

La température de première transformation Tx des divers matériaux avant dépôt et des substrats munis des revêtements obtenus a été déterminée par calorimétrie à balayage avec  $\alpha = 10^\circ C/mn$ .

La mesure a été effectuée sur les matériaux suivants:

- 40 - les matériaux M1 à M4.
- les matériaux M1' à M4', de même composition respectivement que M1 à M4, mais ayant subi une solidification rapide par projection sur un tambour tournant (melt spinning). M2', M3' et M4' présentent une proportion non négligeable de phase amorphe, contrairement à M1'.
- le substrat AU4G (2017A), revêtu respectivement par les 8 matériaux ci-dessus.

- 45 Pour les substrats revêtus, la température Tx déterminée est celle du substrat, compte-tenu de la faible épaisseur relative du revêtement.

Pour les matériaux M1 à M4 et M1' à M4', les résultats figurent au tableau 3 ci-dessous.

50

55

TABLEAU 3

Matériau	% de phase amorphe(en masse)	Tx
M1	≈ 0	>800 ° C
M2	≈ 0	>800 ° C
M3	≈ 0	>800 ° C
M4	≈ 0	>800 ° C
M1'	≈ 0	>800 ° C
M2'	≈ 10	540 ° C
M3'	≈ 20	420 ° C
M4'	- 40	380 ° C

Il apparaît que, après dépôt sur un substrat, la phase amorphe des matériaux M2' à M4' a disparu. Le revêtement a une stabilité au moins égale à celle du support.

Lors du traitement thermique lié au procédé de dépôt du revêtement, la phase quasi-cristalline du matériau selon l'invention ne subit pas de transformation: ni grossissement des grains, ni changement de structure des grains et l'éventuelle phase amorphe est transformée en phase cristalline. Le revêtement sera par conséquent thermiquement stable quelque soit le procédé d'obtention du matériau selon l'invention.

Les phases quasi-cristallines ont été identifiées par les diagrammes de diffraction des rayons X. Sur tous ces diagrammes, les raies d'intensité négligeable n'ont pas été indexées.

La figure 1 représente le diagramme RX du revêtement R1. Sur cette figure, I désigne les raies de la phase icosaoédrique, et D les raies de la phase décagonale.

La figure 2 représente le diagramme RX du revêtement R3. I et D ont la même signification que pour la fig. 1.

La figure 3 représente le diagramme RX du revêtement R4. Sur cette figure, I désigne les raies de la phase icosaoédrique et t désigne le composé  $Al_2Cu$  quadratique. On n'observe plus de phase décagonale.

La figure 4 représente le diagramme RX du revêtement R5. Sur cette figure, I désigne les raies de la phase icosaoédrique, t désigne les raies du composé  $Al_2Cu$  quadratique et A les raies de l'aluminium cubique à faces centrées.

La proportion de phase quasi-cristalline correspond au rapport de l'aire des pics attribués à la phase quasi-cristalline à l'aire totale des pics visibles.

Le coefficient de frottement a été déterminé à l'aide des courbes  $F_t = f(F_n)$  définies précédemment. Les figures 7 et 8 représentent cette courbe respectivement pour le substrat seul et pour le substrat revêtu R3.

La pente de la courbe donne un coefficient de frottement de 1,6 pour le substrat seul et de 0,5 pour R3. Pour celui-ci, à partir du point A de la courbe, la pente est modifiée: l'indenteur ayant traversé la couche de revêtement, a pénétré dans le substrat et la pente de la courbe à partir de ce point est équivalente à celle de la courbe de la fig. 7.

En outre, des observations au microscope à balayage associées à des analyses à la microsonde de Castaing ont permis de préciser le mode de fissuration et la profondeur de pénétration de l'indenteur lors de l'essai de résistance à la rayure. L'examen du fond de la rayure révèle l'apparition de fissures intergranulaires dans le dépôt selon l'invention sans décohésion notable de celui-ci par rapport au substrat. Le dosage d'un élément présent dans le substrat et absent du revêtement (Mn) montre que le revêtement ne subit pas décohésion du substrat de part et d'autre de la rayure avant que la force normale  $F_n$  atteigne la valeur suffisante pour que l'indenteur traverse le revêtement. L'image de microscopie à balayage de la fig.10 représente trois rayures effectuées dans le revêtement R3. Sur cette figure, la longueur totale d'une rayure correspond aux 60 N portés en abscisse sur la courbe de la fig.8. On en déduit que l'indenteur ne traverse le revêtement que sur le tiers final de la rayure. A partir du point où l'indenteur a traversé le revêtement, il se forme sur l'image une bordure blanche caractéristique du matériau du substrat déplacé par l'indenteur. Le revêtement est abîmé, mais non pas arraché par plaques. Ces observations confirment la bonne adhérence des revêtements sur le substrat.

Le taux de porosité ouverte a été évalué à partir d'images de microscope à balayage. La fig.11 représente l'image de microscopie à balayage du revêtement R1 (la portion blanche du trait horizontal au bas de l'image représente 1 mm) et la fig.12 celle du revêtement R2 (la portion blanche du trait horizontal au bas de l'image représente 0,1 mm).

Pour déterminer le taux de porosité ouverte, on a mesuré, sur une surface de référence d'aire S d'une telle image, l'aire A occupée par les particules déposées  $P.O. = 1-(A/S)$ .

## EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

Trois matériaux de l'art antérieur ont été préparés en mettant en oeuvre le procédé de l'exemple 1. Les compositions de ces matériaux sont rassemblées au tableau 5.

TABLEAU 4

Mat.	Composition
M6	Al78Cu12Fe6Mo1Si3
M7	Al60Cu10Fe30
M8	Al65Cu18V12Mo2Si3

## EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

Les matériaux de l'exemple 3, bruts de coulée, ont été déposés sur un substrat identique à celui de l'exemple 2, en mettant en oeuvre le procédé de l'exemple 2. Les substrats revêtus obtenus ont été caractérisés et les résultats sont rassemblés au tableau 5.

TABLEAU 5

Rev.	Mat.	E.( $\mu$ m)	P.O.	I.A.	C.F.	D.(Hv30)	Q.C(% en vol)
R8	M6	45 $\pm$ 10	40 %	E	0,95	380	0%
R9	M7	40 $\pm$ 10	40 %	E		400	0%
R10	M8	40 $\pm$ 10	45 %	E		370	< 20%

Conformément à la figure 5 qui représente le diagramme RX du revêtement R8, le revêtement R8 est essentiellement constitué par un mélange de  $Al_2Cu$  (raies t), d'aluminium cubique à faces centrées (raie A) et de composé amorphe ou mal cristallisé indéterminé (raies a). Les raies I de la phase icosaédrique et les raies D de la phase décagonale n'existent pas.

Conformément à la figure 6 qui représente le diagramme RX du revêtement R9, le revêtement R9 comprend, outre la faible proportion de phase quasi-cristalline, un mélange de  $Al_2Cu$  et de  $Al_3V$ . L'absence des raies élargies en  $2\theta = 31,8^\circ$  et  $2\theta = 53,9^\circ$  (positions marquées par des tirets verticaux) prouve la disparition de la phase icosaédrique.

La fig.9 représente la courbe  $F_t = f(F_n)$  pour le revêtement R9, obtenue de la même manière que ci-dessus. Elle fait apparaître que le coefficient de frottement du revêtement varie entre 0,95 et 1,15 entre le début et la fin de la rayure.

## EXEMPLE 5

Dépôt de matériau M1 par jet supersonique

Cinq substrats ont été préparés par brossage à la brosse métallique et/ou par sablage. Ensuite, une poudre du matériau M1, obtenue selon le procédé de l'exemple 2, a été appliquée sur chacun des substrats au jet supersonique. La poudre a ainsi subi une accélération dans un jet d'azote à haute pression, jusqu'à une vitesse de Mach 10; elle a fondu par passage à travers une flamme réductrice et elle a été déposée sur les substrats pour donner les substrats revêtus R11 à R15.

La nature des substrats et les conditions du traitement de surface avant application de la poudre de M1 sont rassemblées dans le tableau 6 ci-dessous, pour chacun des substrats revêtus.

TABLEAU 6

Revêtement	Substrat	Etat de surface	Taille des grains de sablage
R11	AU4G(2017A)	sablage	0,12 mm
R12	AU4G(2017A)	brossage + sablage	1,6 mm
R13	AU4G(2017A)	sablage	1,6 mm
R14	AU5GT(AA204)	brossage + sablage	1,6 mm
R15	AU7GT(AA204)	sablage	0,12 mm

Les revêtements R11 à R15 ainsi obtenus adhèrent parfaitement aux substrats. Leur porosité ouverte est négligeable et leur porosité fermée inférieure à 15%. Ce procédé permet d'atteindre des épaisseurs importantes, voisines de ou supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . Les figures 13a, 13b, 13c, 13d et 13 e représentent les microduretés  $Hv_{30}$  obtenues respectivement avec les substrats revêtus R11, R12, R13, R14 et R15. La microdureté a été mesurée sur la tranche des substrats revêtus, le long d'une droite perpendiculaire à la surface du substrat. Il est à noter que certains substrats revêtus ont une dureté superficielle qui dépasse 500  $\text{kg/mm}^2$ .

#### EXEMPLE 6

Dépôt des matériaux M9 et M10 sur un substrat

Les alliages M9 et M10 de l'exemple 1 ont été élaborés et réduits en poudre selon le procédé de l'exemple 2. Ces alliages ont été appliqués sur un substrat AU5GT (AA204) selon le mode opératoire de l'exemple 3. Les substrats revêtus obtenus R16 et R17 ont été utilisés pour évaluer la résistance à l'oxydation des revêtements et donc leurs performances lors de leur utilisation dans le domaine de la cuisson alimentaire. A cet effet, les substrats revêtus ont été d'abord polis mécaniquement pour obtenir un poli optique, puis soumis à l'air à des traitements isothermes à 300 °C et 400 °C de durée égale à 30 heures et 144 heures. Par comparaison, une plaque du substrat non revêtu et une plaque d'acier inoxydable 18/8 ont été soumises aux mêmes traitements.

Les micrographies optiques des éprouvettes obtenues, sans polissage postérieur au traitement thermique, font apparaître que les dépôts quasicristallins M9 et M10 ne présentent pas de dégradation visible de leur surface, alors que le substrat AU5GT (AA204) et l'acier inoxydable montrent une altération très nette de leur surface. Cette altération est due à la formation d'oxydes comme l'attestent les figures 14 et 15. L'état de surface des dépôts quasicristallins M9 et M10 n'étant pratiquement pas modifié, les propriétés qui en découlent directement, par exemple les propriétés anti-adhérentes, sont conservées.

La figure 14 représente des comptages du nombre d'impulsions, en fonction de la durée du traitement thermique, reçues sur l'analyseur d'une sonde de Castaing calé sur la raie d'émission de l'oxygène pour les substrats revêtus R16 et R17, et pour les substrats comparatifs précités, la température étant fixée à 400 °C.

La figure 15 représente des comptages du nombre d'impulsions, en fonction de la température de traitement thermique, reçues sur l'analyseur d'une sonde de Castaing calé sur la raie d'émission de l'oxygène pour les substrats revêtus R16 et R17, et pour les substrats comparatifs précités, en 144 heures.

Il apparaît clairement sur ces figures que les revêtements quasicristallins de la présente invention résistent mieux à l'oxydation que les substrats comparatifs en alliage AU5GT (AA204) et en acier inoxydable, et ceci plus particulièrement à 400 °C.

#### EXEMPLE 7

Dépôt du matériau M10 sur un substrat de cuivre

L'alliage M10, élaboré et réduit en poudre comme précédemment, a été déposé, à l'aide d'un chalumeau à plasma utilisé dans l'exemple 2, sur une plaque de cuivre métallique. Cette plaque avait une microdureté moyenne de  $Hv_{30} = 50 \pm 1 \text{ kg/mm}^2$ . La figure 16 montre que la dureté du dépôt, mesurée sur la tranche du matériau revêtu R18 obtenu, est au moins de  $Hv_{30} = 500 \text{ kg/mm}^2$ , ce qui correspond à un gain de dureté d'un ordre de grandeur. L'épaisseur de dépôt après brossage à l'aide d'une brosse métallique a fait disparaître presque totalement la porosité ouverte du revêtement. Il ne reste qu'une porosité fermée de 15%.



La comparaison de l'ensemble des caractéristiques des revêtements selon l'invention et des revêtements de l'art antérieur, et notamment l'index d'adhérence, le coefficient de frottement et la proportion de quasi-cristal pour les revêtements fait apparaître que le choix de matériaux présentant une forte proportion de phase quasi-cristalline permet d'obtenir des revêtements de meilleure qualité. Non seulement les revêtements ne masquent pas les bonnes propriétés des alliages de l'art antérieur, mais en outre ils présentent une bonne adhérence au substrat du fait de la stabilité en température de leur structure.

Les revêtements selon l'invention sont appropriés à différents usages.

Lorsqu'ils sont obtenus avec une porosité ouverte importante, par exemple supérieure à 20% en volume, ils sont particulièrement utiles pour les applications nécessitant une lubrification. En effet, l'agent lubrifiant enduit sur le substrat revêtu d'un matériau selon l'invention imprègne les pores du revêtement. Lorsque la température du substrat s'élève en cours d'utilisation, il se produit un phénomène de ressuage. Cette propriété est utile pour les ustensiles de cuisson qui ne sont pas soumis au lavage à l'aide de détergents. Ainsi, les matériaux de revêtement selon l'invention sont particulièrement adaptés pour les grils, les crêpières. Leur grande dureté permet de les nettoyer par grattage, sans la nécessité de recourir à des détergents.

Les matériaux selon l'invention ayant une porosité importante trouvent une autre application intéressante dans le domaine des paliers anti-friction.

Lorsque leurs porosité ouverte est faible, soit en raison du procédé de dépôt du revêtement, soit à la suite d'un traitement de surface, les revêtements selon l'invention sont particulièrement adaptés à la réalisation de surfaces anti-usure (chassis d'armement aéroporté, chemises et pistons, semelles de fer à repasser) ou à la fabrication de surfaces de référence (par exemple pour les tables de machine-outil, pour des appareils de précision). Ils conviennent également pour divers ustensiles de cuisson sans matière grasse: pour ces ustensiles, plus la surface de cuisson est lisse, c'est-à-dire, plus la porosité est faible, moins les aliments auront tendance à adhérer en cours de cuisson.

## Revendications

1. Matériau de revêtement en alliage d'aluminium, caractérisé en ce que :
  - 1\*) il a une composition correspondant à la formule générale  $Al_aCu_bFe_cX_dI_e$ , dans laquelle X représente un ou plusieurs éléments choisis parmi V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Si et les terres rares, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $e \leq 2$ ,  $14 \leq b \leq 30$ ,  $7 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d \leq 10$ , avec  $c + d \geq 10$  et  $a + b + c + d + e = 100\%$  en nombre d'atomes.
  - 2\*) il contient au moins 40% en masse d'une phase quasi-cristalline, qui est une phase ou un composé métallique qui présente une symétrie de rotation normalement incompatible avec la symétrie de translation, c'est-à-dire un axe d'ordre 5, 8, 10 ou 12.
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase quasi-cristalline est une phase icosaédrique.
3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase quasi-cristalline est une phase décagonale.
4. Substrat revêtu d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.
5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce que le revêtement présente une porosité ouverte supérieure à 20%.
6. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce que le revêtement présente une porosité ouverte inférieure ou égale à 20%.
7. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau de revêtement a été déposé en phase vapeur.
8. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il a été obtenu par traitement de la surface d'un revêtement ayant une porosité ouverte élevée.
9. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau de revêtement a été appliqué par jet supersonique.

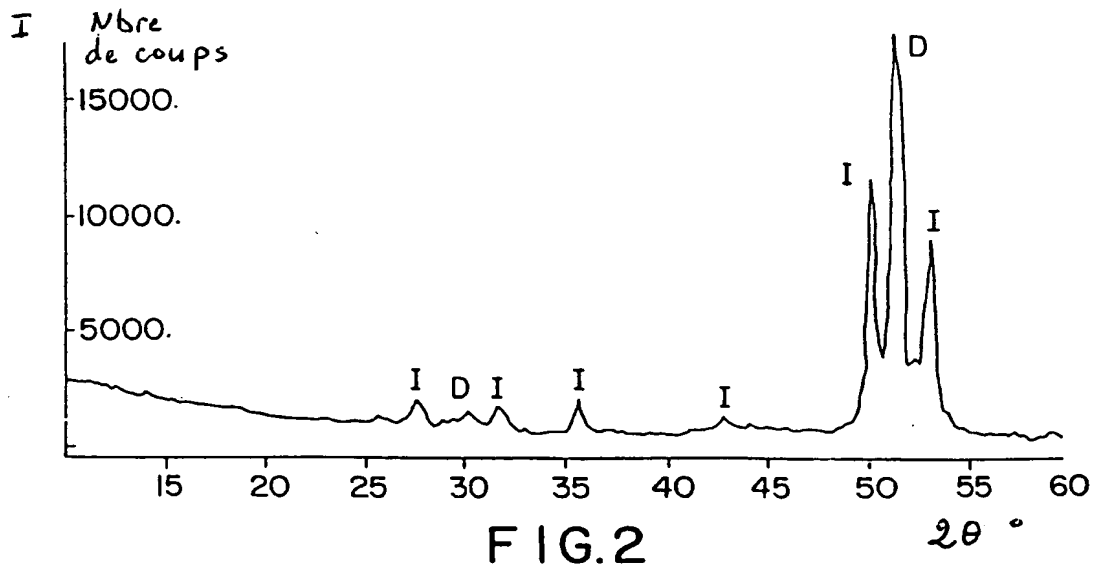
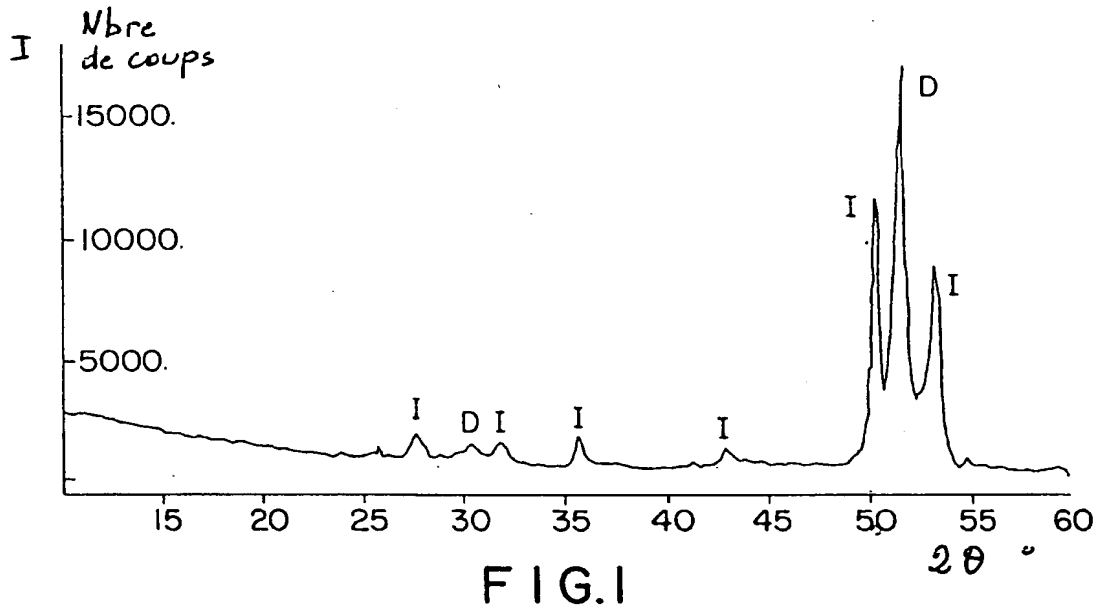
10. Application d'un substrat revêtu selon l'une des revendications 4 à 9, à la fabrication d'ustensiles et de dispositifs de cuisson.
11. Application d'un substrat revêtu selon l'une des revendications 4 à 6 à la fabrication de paliers antifriction.
12. Application d'un substrat revêtu selon l'une des revendications 7 à 9 à la fabrication de surfaces anti-usure.
13. Application d'un substrat revêtu selon la revendication 7 à la fabrication de surfaces de référence.

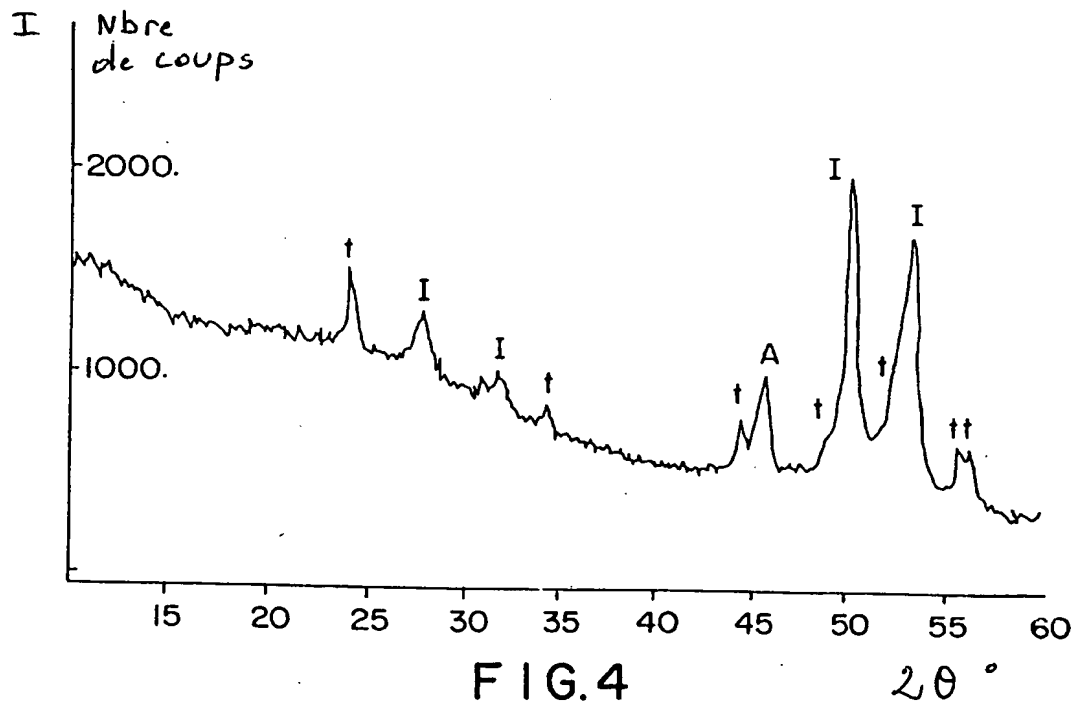
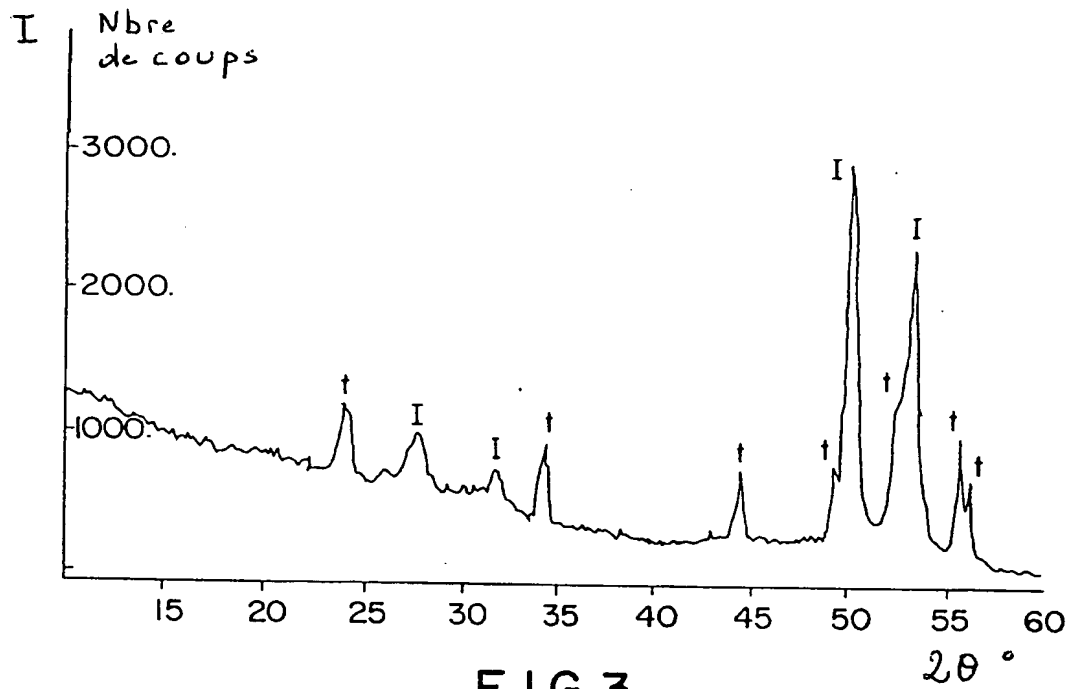
#### Claims

1. An aluminium alloy coating material characterized in that :
  - 1) it has a composition corresponding to general formula  $Al_aCu_bFe_cX_dI_e$  wherein X represents one or more elements chosen from V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Si and the rare earths, I represents the inevitable manufacturing impurities,  $e \leq 2$ ,  $14 \leq b \leq 30$ ,  $7 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d \leq 10$ , with  $c + d \geq 10$  and  $a + b + c + d + e = 100\%$  of the number of atoms ;
  - 2) it contains at least 40% by mass of a quasi-crystalline phase, which is a phase or a metal compound which shows a rotational symmetry normally incompatible with the translational symmetry, that is to say an axis of the order 5, 8, 10 or 12.
2. The material according to claim 1, characterized in that the quasi-crystalline phase is an icosahedral phase.
3. The material according to claim 1, characterized in that the quasi-crystalline phase is a decagonal phase.
4. A substrate coated with a material according to any one of claims 1 to 3.
5. The substrate according to claim 4, characterized in that the coating has an open porosity greater than 20%.
6. The substrate according to claim 4, characterized in that the coating has an open porosity less than or equal to 20%.
7. The substrate according to claim 6, characterized in that the coating material has been deposited in vapour phase.
8. The substrate according to claim 6, characterized in that it has been obtained by treatment of the surface of a coating having a high open porosity.
9. The substrate according to claim 6, characterized in that the coating material has been applied by supersonic jet.
10. The application of a coated substrate according to claims 4 to 9 to the manufacture of cooking utensils and devices.
11. The application of a coated substrate according to one of claims 4 to 6 to the manufacture of antifriction bearings.
12. The application of a coated substrate according to one of claims 7 to 9 to the manufacture of anti-wear surfaces.
13. The application of a coated substrate according to claim 7 to the manufacture of reference surfaces.

**Patentansprüche**

1. Beschichtungs- bzw. Überzugsmaterial aus Aluminiumlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß:  
1) es eine Zusammensetzung aufweist, die der allgemeinen Formel  $Al_aCu_bFe_cX_dI_e$  entspricht, worin X für ein oder mehrere Elemente steht, die aus V, Mo, Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Ru, Rh, Ni, Mg, W, Si und den seltenen Erden ausgewählt sind, I die unvermeidlichen Verunreinigungen aus der Herstellung darstellt,  $e \leq 2$ ,  $14 \leq b \leq 30$ ,  $7 \leq c \leq 20$ ,  $0 \leq d \leq 10$ , wobei  $c + d \geq 10$  und  $a + b + c + d + e = 100\%$  der Anzahl der Atome,  
2) es zumindest 40 Gew.-% einer quasi-kristallinen Phase enthält, die eine Phase oder eine Metallverbindung ist, die eine Rotationssymmetrie aufweist, die normalerweise mit der Translations-symmetrie unvereinbar ist, das heißt eine 5-, 8-, 10- oder 12-zählige Achse.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die quasi-kristalline Phase eine ikosaedrische Phase ist.
3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die quasi-kristalline Phase eine dekadonale Phase ist.
4. Substrat, das mit einem Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3 beschichtet ist.
5. Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine offene Porosität über 20% aufweist.
6. Substrat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine offene Porosität unter oder gleich 20% aufweist.
7. Substrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial aus der Dampfphase abgeschieden worden ist.
8. Substrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Behandlung der Oberfläche mit einer Beschichtung mit einer erhöhten offenen Porosität erhalten worden ist.
9. Substrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial durch Überschallstrahl aufgetragen worden ist.
10. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 4 bis 9 bei der Herstellung von Kochgeschirr und -geräten bzw. -apparaten.
11. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 4 bis 6 bei der Herstellung von Antifriktilagsen bzw. reibungsarmen Lagern.
12. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 7 bis 9 bei der Herstellung von verschleißfesten Oberflächen.
13. Verwendung eines beschichteten Substrats nach Anspruch 7 bei der Herstellung von Bezugsflächen.





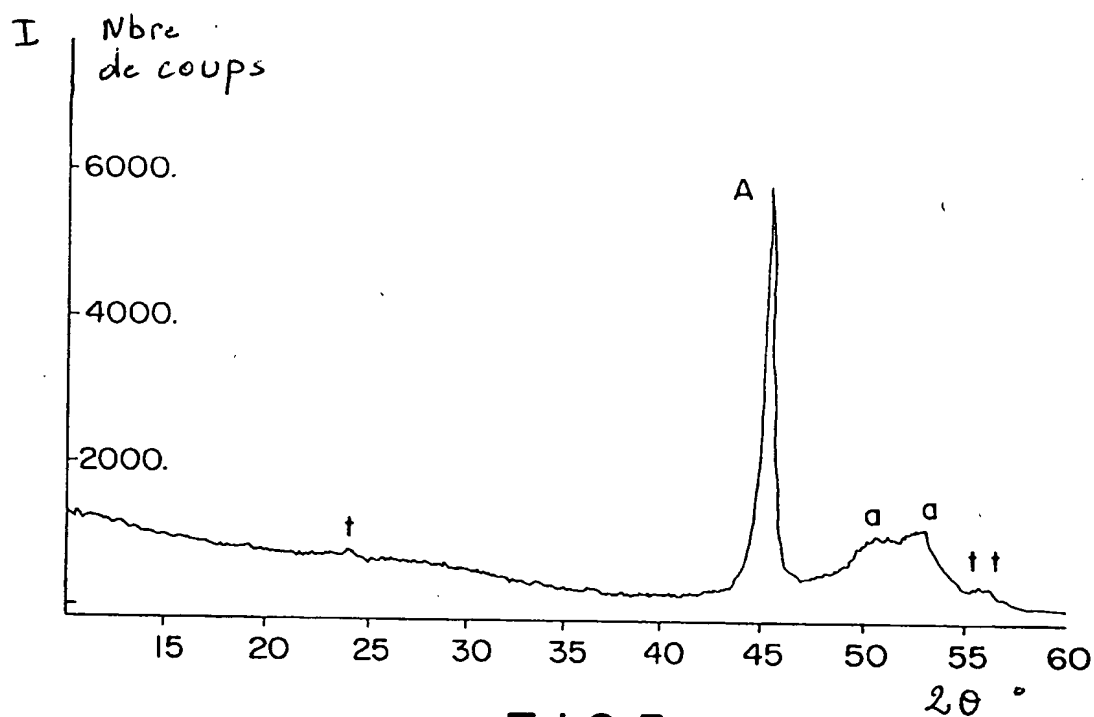


FIG.5

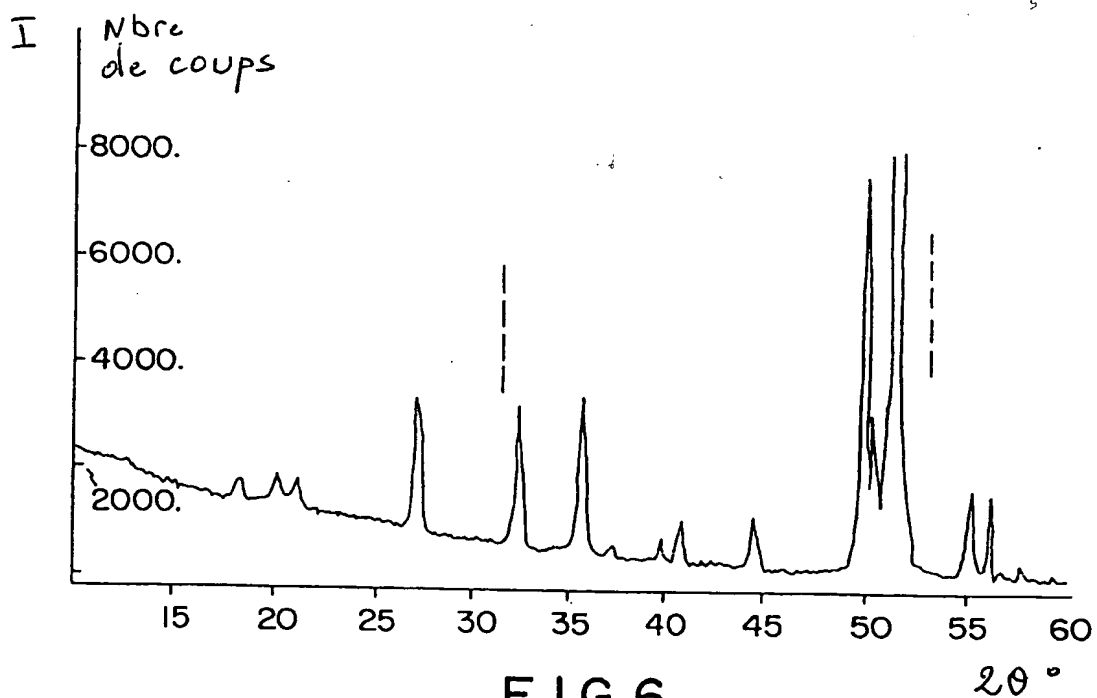
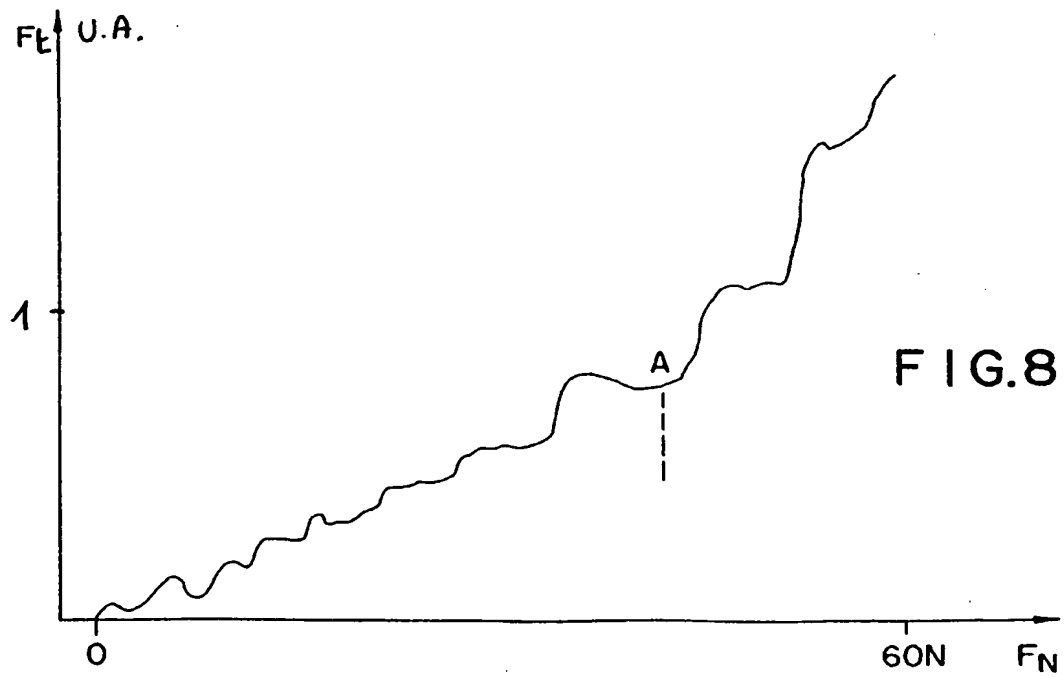
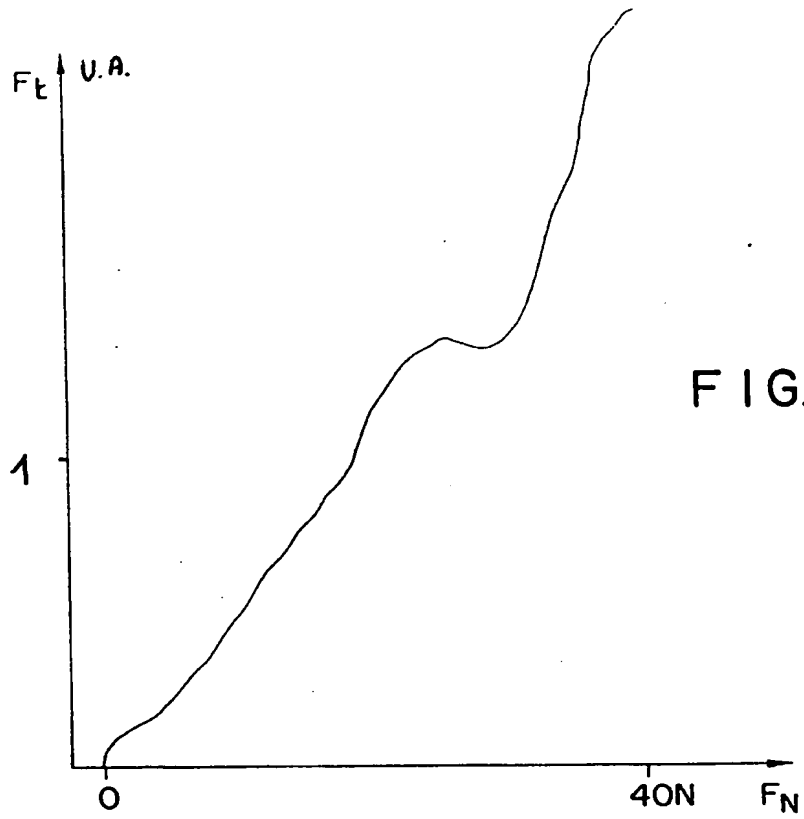


FIG.6



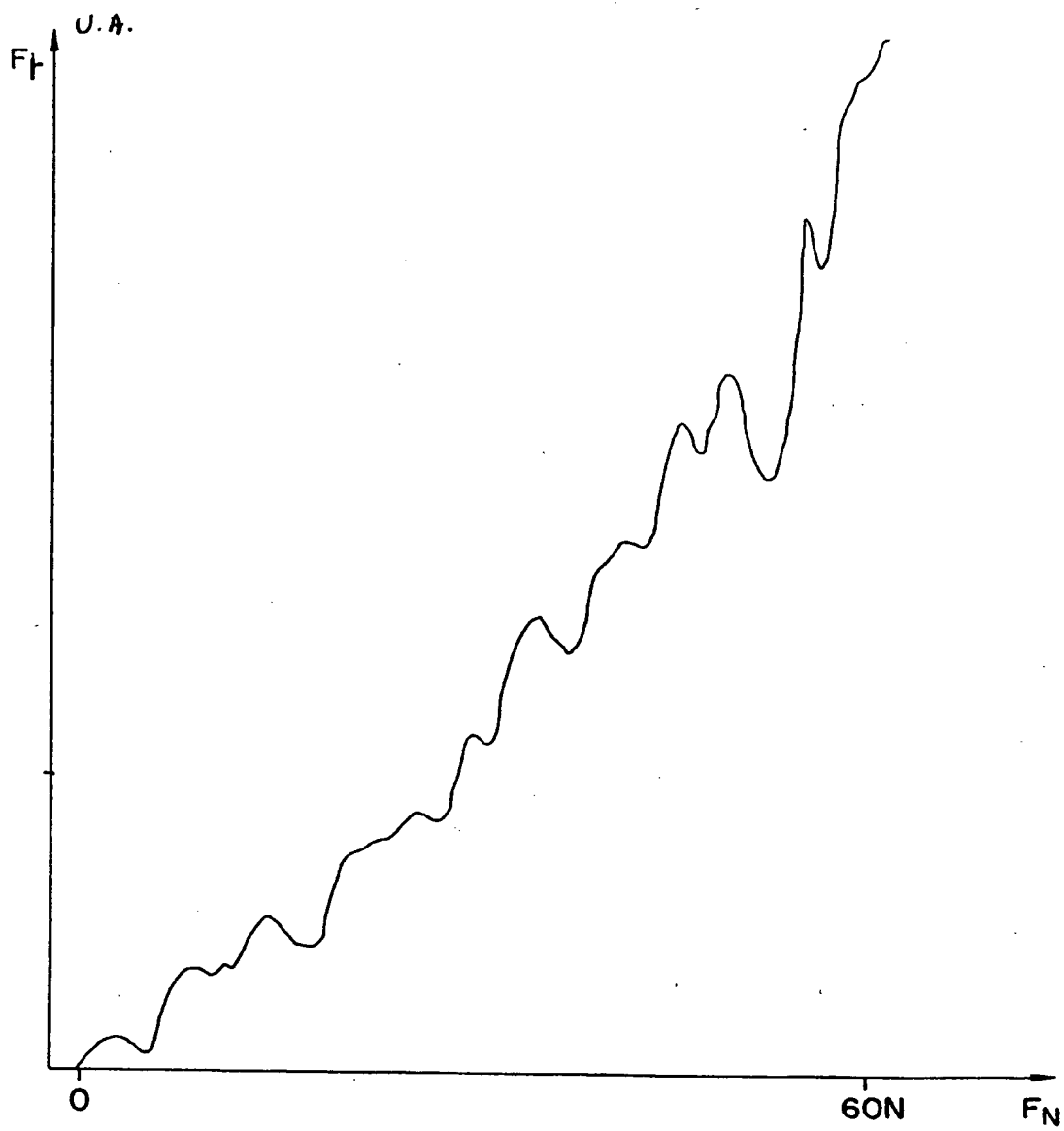


FIG.9



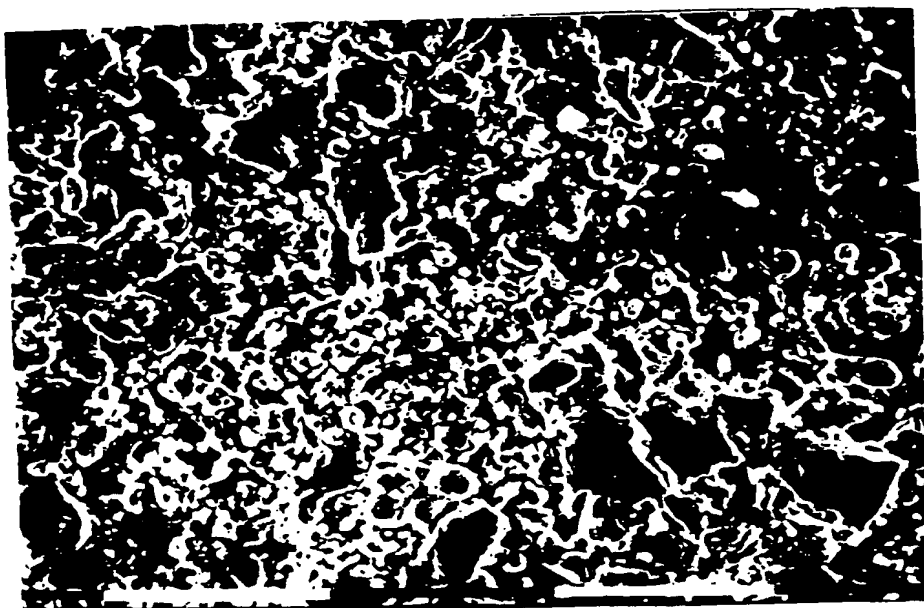
Fig. 10



Fig. 11



Fig. 12



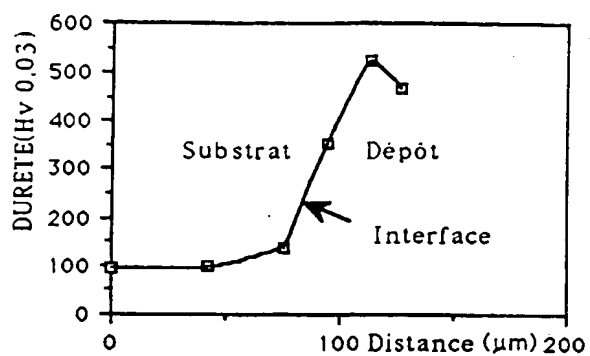


fig. 13a

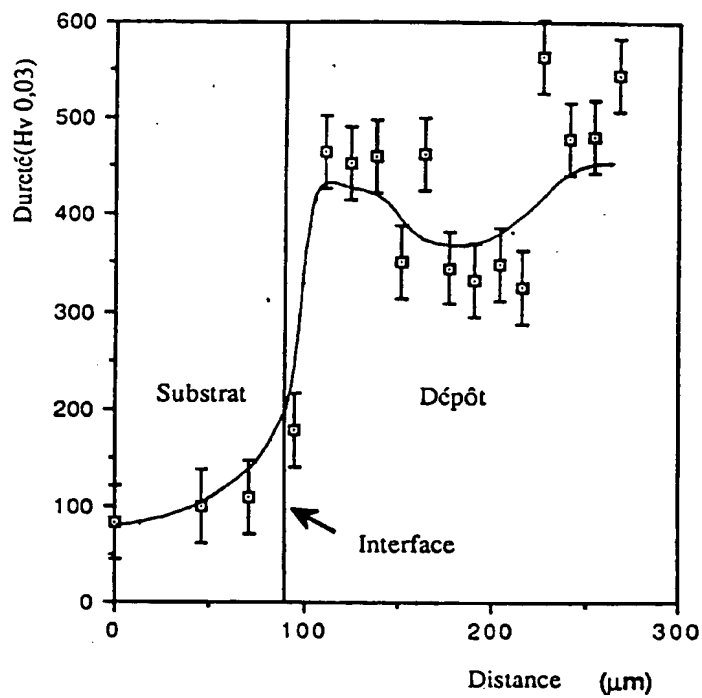


fig. 13b

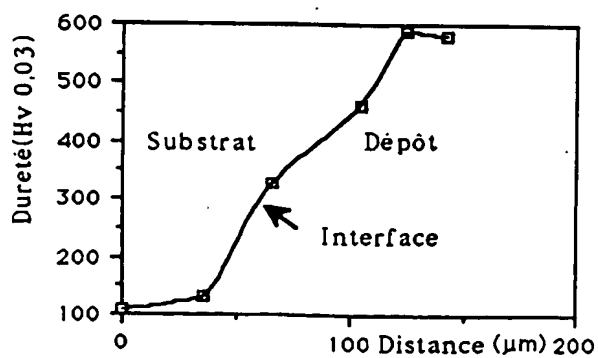
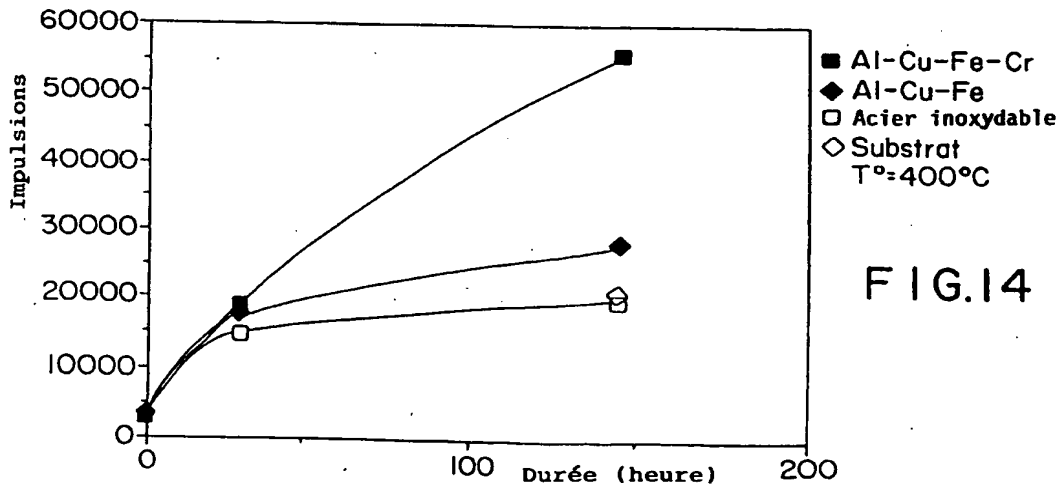
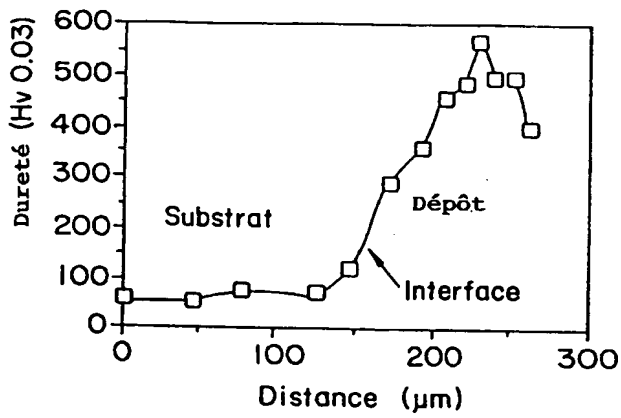
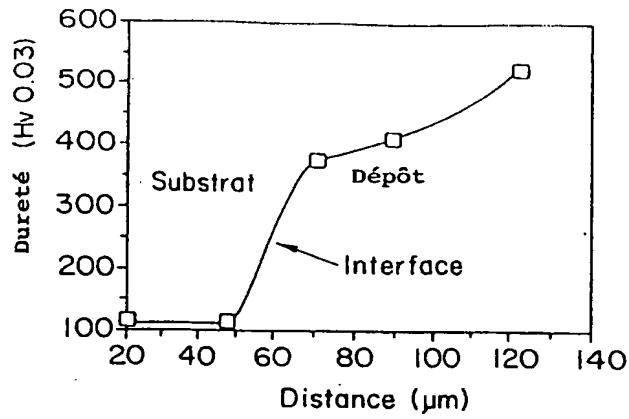


fig. 13c



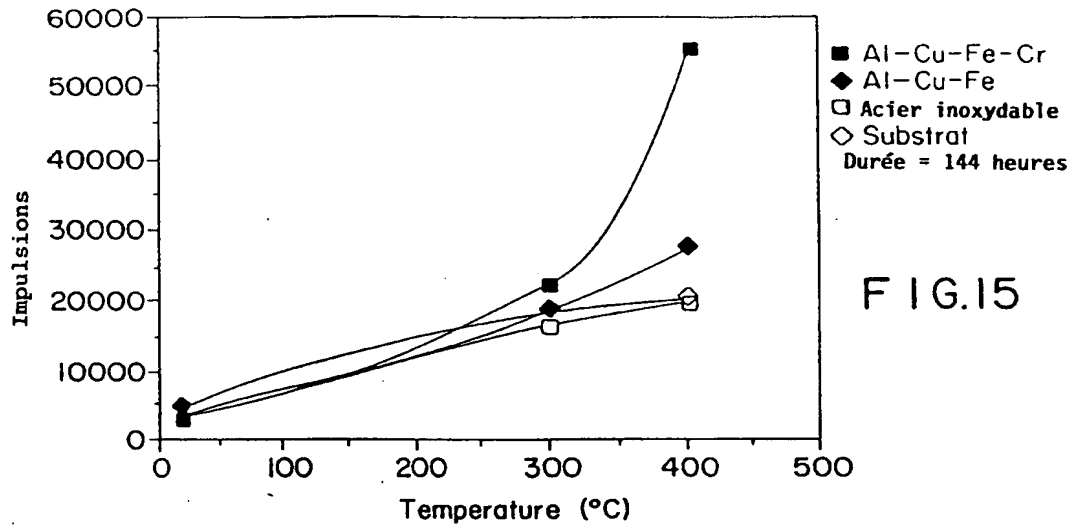


FIG.15

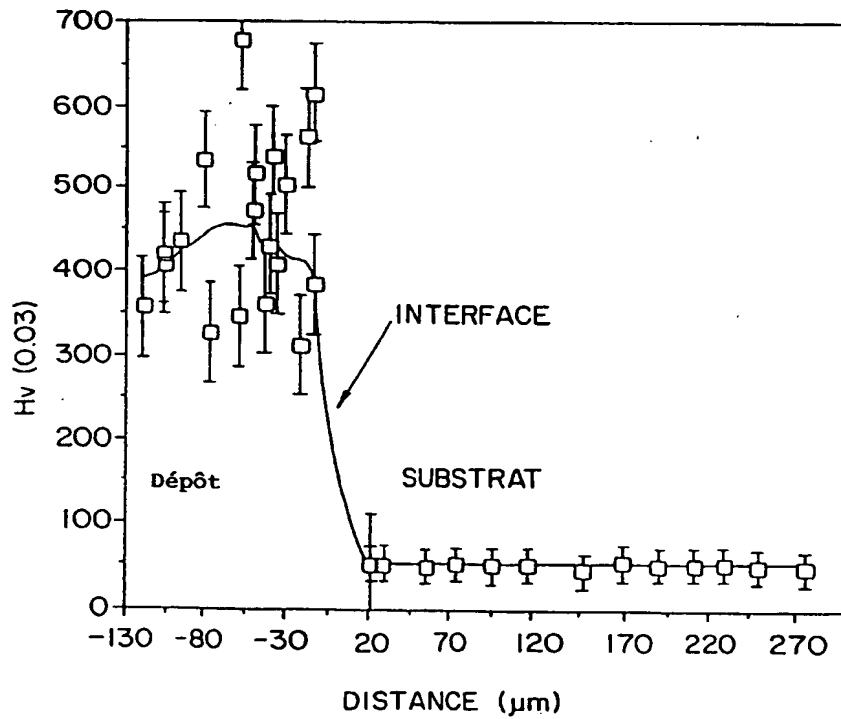


FIG.16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**